

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

05122659 **Image available**

SEALING METHOD OF ORGANIC EL ELEMENT, AND ORGANIC EL ELEMENT

PUB. NO. : 08-078159 [JP 8078159 A]

PUBLISHED: March 22, 1996 (19960322)

INVENTOR(s): FUJITA MASATO
 FUKUOKA KENICHI

APPLICANT(s): IDEMITSU KOSAN CO LTD [330172] (A Japanese Company or
 Corporation), JP (Japan)

APPL. NO. : 06-214718 [JP 94214718]

FILED: September 08, 1994 (19940908)

ABSTRACT

PURPOSE: To strongly suppress the growth of a dark spot by sealing the outer circumference of an organic EL element with an inert liquid metal having a dissolved oxygen concentration less than 1ppm and, preferably, a contained moisture less than 10ppm.

CONSTITUTION: An organic EL element 10 is preferably covered with a housing member 18 consisting of an electric insulating material such as glass, and the element 10 is housed in the recessed part of the housing member 18. The base 11 of the element 10 is stuck to the housing member 18 by an adhesive 17. An inert liquid 20 is filled and sealed in the space among the base 11, the element 10 and the housing member 18 through an injection port on the bottom part. As the liquid 20, a one having a dissolved oxygen concentration less than 1ppm is used, and a liquefied carbon fluoride having a contained moisture less than 10ppm and a vapor pressure at 25 deg.C, less than $10(\sup -2)$ Torr is preferably used. As the liquid 20, in general, a commercially available product is treated by means of ordinary temperature vacuum deaeration, freezing vacuum deaeration, or inert gas substitution, and used.

BEST AVAILABLE COPY

DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010674935 **Image available**

WPI Acc No: 96-171889/199617

Organic electroluminescent element sealing method - providing inert liquid layer containing dissolved oxygen at concn. of below 1 ppm on element outer periphery to suppress growth of dark spots in organic EL element NoAbstract

Patent Assignee: IDEMITSU KOSAN CO LTD (IDEK)

Inventor: FUJITA M; FUKUOKA K

Number of Countries: 019 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
WO 9608122	A1	19960314	WO 95JP1764	A	19950905	H05B-033/04	199617 B
JP 8078159	A	19960322	JP 94214718	A	19940908	H05B-033/04	199622
JP 9035868	A	19970207	JP 95185968	A	19950721	H05B-033/04	199716
EP 781075	A1	19970625	EP 95930701	A	19950905	H05B-033/04	199730
			WO 95JP1764	A	19950905		
EP 781075	A4	19971119	EP 95930701	A	19950905	H05B-033/04	199840
US 5962962	A	19991005	WO 95JP1764	A	19950905	H05B-033/04	199948
			US 97793932	A	19970305		

Priority Applications (No Type Date): JP 95185968 A 19950721; JP 94214718 A 19940908

Cited Patents: 05 8996100; 05 12908000; -Citns.

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing	Notes	Application	Patent
--------	------	-----	----	--------	-------	-------------	--------

WO 9608122	A1	J	42				
------------	----	---	----	--	--	--	--

Designated States (National): US

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

JP 8078159	A		10				
------------	---	--	----	--	--	--	--

JP 9035868	A		12				
------------	---	--	----	--	--	--	--

EP 781075	A1	E	21	Based on		WO 9608122	
-----------	----	---	----	----------	--	------------	--

Designated States (Regional): BE CH DE FR GB IT LI NL SE

US 5962962	A			Based on		WO 9608122	
------------	---	--	--	----------	--	------------	--

Derwent Class: U14

International Patent Class (Main): H05B-033/04

International Patent Class (Additional): H05B-033/10

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-78159

(43) 公開日 平成8年(1996)3月22日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 5 B 33/04

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平6-214718

(22) 出願日 平成6年(1994)9月8日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 藤田 正登

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 福岡 賢一

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

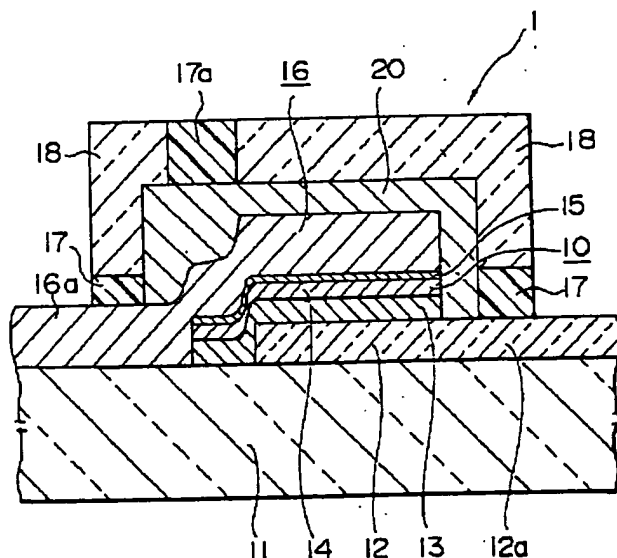
(74) 代理人 弁理士 中村 静男 (外2名)

(54) 【発明の名称】 有機EL素子の封止方法および有機EL素子

(57) 【要約】

【目的】 有機EL素子におけるダークスポットの成長を強く抑制することができる有機EL素子の封止方法およびダークスポットの成長が起こりにくい有機EL素子を提供する。

【構成】 本発明の有機EL素子の封止方法は、陽極と陰極とが少なくとも発光層を介して積層されてる有機EL素子の外周に、溶存酸素濃度が1ppm以下の不活性液体層を設けることを特徴とするものである。また、本発明の有機EL素子は、上記の本発明の方法により封止されていることを特徴とするものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極と陰極とが少なくとも発光層を介して積層されてる有機EL素子の外周に、溶存酸素濃度が1ppm以下の不活性液体層を設けることを特徴とする有機EL素子の封止方法。

【請求項2】 不活性液体に含まれている水分が10ppm以下である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 不活性液体が、25℃における蒸気圧が 10^{-2} Torr以下の液状フッ素化炭素である、請求項1または請求項2に記載の方法。

【請求項4】 基板上に形成されている有機EL素子の外側に、前記有機EL素子との間に空隙を形成しつつ前記基板と共同して前記有機EL素子を覆うハウジング材を設け、前記基板と前記ハウジング材とによって形成された空間内に不活性液体を充填することにより不活性液体層を形成する、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】 請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の方法により封止されていることを特徴とする有機EL素子。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と略記する）の封止方法と、封止された有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】EL素子は自己発光のため視認性が高く、また、完全固体素子であるため耐衝撃性に優れている。このような特徴を有していることから、現在では、発光材料として無機化合物を用いた種々の無機EL素子や、発光材料として有機化合物（以下、この化合物を有機発光材料という）を用いた種々の有機EL素子が提案されており、かつ実用化が試みられている。なかでも有機EL素子は、無機EL素子に比べて印加電圧を大幅に低下させることができるため、より高性能の有機EL素子を得るための開発が活発に進められている。

【0003】有機EL素子の基本構成は陽極、発光層、陰極が順次積層された構成であり、この有機EL素子は多くの場合、基板上に形成される。このとき、陽極と陰極の位置は逆転することもある。また、性能を向上させるために、陽極と発光層の間に正孔輸送層を設けたり、陰極と発光層との間に電子注入層を設けたり、陰極と発光層の間または電子注入層と発光層との間に接着層を設けたりする場合がある。発光層は、通常、1種または複数種の有機発光材料により形成するが、有機発光材料と正孔輸送材料および/または電子注入材料との混合物により形成する場合もある。

【0004】また、有機EL素子を構成する1対の電極（陽極および陰極）のうち、光取出し面側に位置する電極は、光の取出し効率を向上させるため、また、面発光

素子としての構成上、透明ないし半透明の薄膜からなる。一方、光取出し面とは反対の側に位置する電極（以下、対向電極という）は、特定の金属薄膜（金属、合金、混合金属等の薄膜）からなる。

【0005】上記の構成を有する有機EL素子は電流駆動型の発光素子であり、発光させるためには陽極と陰極との間に高電流を流さなければならない。その結果、発光時において素子が発熱し、素子の周囲に酸素や水分があった場合にはこれらの酸素や水分による素子構成材料の酸化が促進されて素子が劣化する。酸化や水による素子の劣化の代表的なものはダークスポットの発生およびその成長である。ダークスポットとは発光欠陥点のことである。そして、有機EL素子の駆動に伴って当該素子の構成材料の酸化が進むと、既存のダークスポットの成長が起こり、ついには発光面全体にダークスポットが広がる。

【0006】上記の劣化を抑えるため、従来より種々の方法が提案されている。例えば特開平5-41281号公報には、劣化原因の一つである水分を取り除く方法として、液状フッ素化炭素に合成ゼオライト等の脱水剤を含有させてなる不活性液状化合物中に有機EL素子を保持する方法が開示されている。また、特開平5-114486号公報には、陽極と陰極の少なくとも一方の上にフルオロカーボン油を封入した放熱層を設け、素子駆動の際に発生する熱を前記の放熱層より放熱することで素子の発光寿命を長くする方法が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した従来の方法によっても、ダークスポットの生成や成長を十分に抑えることは困難であった。その理由は次のように推察される。すなわち、そもそも脱水剤は水の捕獲、放出を常に行いながら平衡状態を保っているため、液状フッ素化炭素に脱水剤を含有させたとしても水分を十分に除去することはできない。また、ダークスポットの生成や成長の原因は水のみでなく、液状フッ素化炭素中に溶存している酸素の方がむしろ大きく影響していることを本願発明者らは見いだした。液状フッ素化炭素は非常に良く気体を溶解し、例えばパーフルオロアミン（住友スリーエム社製のフロリナートFC-70（商品名））は100ml中に最大22mlもの空気を溶解する（溶存酸素濃度63ppm）。

【0008】本発明の目的は、有機EL素子におけるダークスポットの成長を強く抑制することができる有機EL素子の封止方法およびダークスポットの成長が起こりにくい有機EL素子を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成する本発明の有機EL素子の封止方法は、陽極と陰極とが少なくとも発光層を介して積層されてる有機EL素子の外周に、溶存酸素濃度が1ppm以下の不活性液体層を設け

ることを特徴とするものである。

【0010】また、上記の目的を達成する本発明の有機EL素子は、上述した本発明の方法により封止されていることを特徴とするものである。

【0011】以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明の有機EL素子の封止方法について説明すると、この方法では上述のように有機EL素子の外周に溶存酸素濃度が1ppm以下の不活性液体層を設ける。ここで、前記の不活性液体の溶存酸素濃度を1ppm以下に限定する理由は、溶存酸素濃度が1ppmを超える不活性液体を用いたのではダークスポットの成長を強く抑制することが困難であるからである。溶存酸素濃度は低ければ低いほど好ましいが、実用上は0.01~1ppmの範囲内が好ましく、特に0.1ppm以下が好ましい。

【0012】また、本発明の方法で言う不活性液体とは、化学的、物理的に安定な液体のことであり、例えば他物質と接触しても化学反応や溶解を起こさない等の安定性を持つ液体を意味する。このような不活性液体の具体例としてはパーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロポリエーテル等の液状フッ素化炭素等が挙げられる。液状フッ素化炭素は、(1)電気絶縁性に優れている(例えば後掲の表1に示すデナムS-20の絶縁破壊電圧は試料厚が2.5mmの場合72kVである)、(2)水にも油にも溶解しない性質があることから有機EL素子を構成している層を溶解することが実質的にない、(3)金属やガラス表面に対する濡れ性が低い、有機EL素子が基板上に設けられている場合でも基板面とその直上の電極(有機EL素子を構成しているもの)との隙間に入り込んで電極の剥離を起こすことが実質的にない、等の利点を有していることから、特に好適な不活性液体である。

【0013】上述した不活性液体は市販されているが、本発明の方法で使用する不活性液体の溶存酸素濃度は前述のように1ppm以下に限定され、市販品の溶存酸素濃度は1ppmより遥かに高いので、そのままでは本発明の方法に使用することができない。そこで、常温真空脱気法、凍結真空脱気法、不活性ガス置換法等の方法により溶存酸素濃度を1ppm以下に減じてから本発明の方法に供する。どのような方法によって溶存酸素濃度を減じるかは、使用する不活性液体の種類に応じて適宜選択される。

【0014】例えば、パーフルオロアルカンやパーフルオロアミンでは25℃における蒸気圧が 10^{-2} Torrを超えるものが多いが、25℃における蒸気圧が 10^{-2} Torrを超えるものについて常温真空脱気を行おうとしてもその蒸気圧以下にまで真空度を上げることができず、また、常温下でその蒸発が容易に進行することから、常温真空脱気法により溶存酸素濃度を減じることは極めて困難である。したがって、25℃における蒸気圧が 10^{-2} Torrを超えるものについては凍結真空脱気法や不活性ガ

ス置換法により溶存酸素濃度を減じることが好ましい。

【0015】凍結真空脱気法により溶存酸素濃度を減じる場合には、例えば、液体窒素等を用いて脱気対象物(溶存酸素濃度を減じようとする不活性液体)を凍結させる工程と、凍結状態にある脱気対象物を 10^{-2} Torr以下で真空引きする工程と、凍結状態にある脱気対象物を融解させる工程とからなる一連の操作を、脱気対象物中の溶存酸素濃度が1ppm以下になるまで所望回数行う。脱気対象物が住友スリーエム社製のフロリナートFC-72、フロリナートFC-84、フロリナートFC-77、フロリナートFC-75(いずれも商品名であり、これらは全てパーフルオロアルカンの1種である)や同社のフロリナートFC-40、フロリナートFC-43、フロリナートFC-70(いずれも商品名であり、これらは全てパーフルオロアミンの1種である)である場合には、上記の操作を概ね5回以上繰り返すことにより目的物が得られる。また、不活性ガス置換法により溶存酸素濃度を減じる場合には、例えば、脱気対象物50ccに対して0.1~1リットル/分の不活性ガス(アルゴンガス、窒素ガス、ヘリウムガス、ネオンガス等)を供給して、脱気対象物中の溶存酸素濃度が1ppm以下になるまで概ね4~8時間バブリングすることにより目的物を得ることができる。これら2つの方法の中では、比較的短時間の操作で溶存酸素濃度を減じることができるという点から、凍結真空脱気法が好ましい。

【0016】一方、パーフルオロポリエーテルでは25℃における蒸気圧が 10^{-2} Torr以下のものが多く、25℃における蒸気圧が 10^{-2} Torr以下のものについては常温下での蒸気圧が低いことと常温下での蒸発量が少ないことから、真空凍結脱気法や不活性ガス置換法以外に常温真空脱気法によっても溶存酸素濃度を減じることができる。

【0017】25℃における蒸気圧が 10^{-2} Torr以下である不活性液体の溶存酸素濃度を常温真空脱気法により減じる場合には、例えば、160℃以下に保持した脱気対象物を当該脱気対象物中の溶存酸素濃度が1ppm以下になるまで 10^{-2} Torr以下で真空引きする。脱気対象物の動粘度が脱気操作時に65cSt以下であれば比較的容易に溶存酸素を脱気することができる。脱気操作時の脱気対象物の動粘度が高いと、酸素や水分が分子間に強固にかみ込んでいるために十分な脱気が困難になるので、加熱する等して脱気対象物の動粘度を低下させることが好ましいが、この場合には脱気操作が煩雑になる。また、脱気時には必要に応じて脱気対象物の攪拌および/または脱気対象物中への沸石の投入を行ってもよい。沸石を使用する場合、この沸石としては素焼き、ガラス、ポリテトラフルオロカーボン(テフロン)等、多孔質な材料からなるものを使用することが好ましい。常温真空脱気法により目的物を得る場合、脱気対象物の動粘度が脱気操作時に65cSt以下であれば、脱気操作に

要する時間は概ね0.1～2時間である。

【0018】また、25℃における蒸気圧が 10^{-2} Torr以下である不活性液体中の溶存酸素濃度を凍結真空脱気法や不活性ガス置換法により減じる場合には、25℃における蒸気圧が 10^{-2} Torrを超えるものに対する操作と同様の操作を行う。25℃における蒸気圧が 10^{-2} Torr以下である不活性液体については、上述した3つの方法の中でも短時間の操作で溶存酸素濃度を減じることがで

き、かつ脱気操作が簡単であるという点から、常温真空脱気法により溶存酸素濃度を減じることが好ましい。

【0019】常温真空脱気法により溶存酸素濃度が1ppm以下のものが容易に得られる不活性液体の具体例としては、表1に示す各種パーフルオロポリエーテルが挙げられる。

【表1】

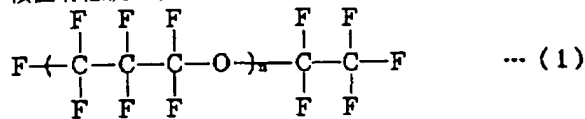
表 1

商 品 名	製 造 会 社	25℃における 蒸気圧 (Torr)	25℃における 動粘度 (cSt)
デムナム S-20	ダイキン工業 (株)	10^{-5}	53
フォンブリン Z03	モンテカチーニ (株)	10^{-4}	30
同 M03	同	—	30
同 Y04	同	—	38
同 Y06	同	—	60
同 YLVAC06/6	同	10^{-5}	62
同 Z DEAL	同	10^{-4}	20
同 Z DIAC	同	10^{-5}	60
ガルデン HT250	同	10^{-3}	10
同 HT270	同	10^{-2}	20

【0020】なお、上記の表1中のデムナムS-20は平均分子量が2700であり、絶縁破壊電圧は2.5mm厚の試料で72kV、体積固有抵抗は約20℃下で1

$0^{13}\Omega\text{cm}$ である。そして、その構造式は下式(1)で表される。

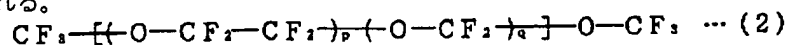
【化1】



$n=10\sim 20$, 平均分子量2700

【0021】また、表1中のフォンブリンZ03の構造式は下式(2)で表される。

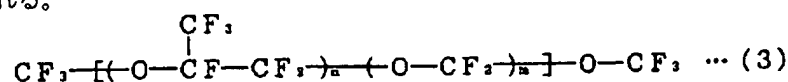
【化2】



平均分子量4000

【0022】そして、表1中のガルデンH250の構造式は下式(3)で表される。

【化3】



平均分子量1320

【0023】本発明の方法では、溶存酸素濃度が1ppm以下である上述の不活性液体の層を有機EL素子の外周に設けるわけであるが、前記の不活性液体は溶存酸素濃度を1ppm以下にしたものであるとともに、水分量を10ppm以下にしたものであることが特に好ましい。不活性液体中の溶存酸素濃度を常温真空脱気法により1ppm以下にする場合には、この方法により溶存酸

素濃度を1ppm以下にすると同時に、または脱気操作を更に数回繰り返すことにより、溶存酸素濃度が1ppm以下であるとともに水分量が10ppm以下である不活性液体を得ることができる。また、不活性液体中の溶存酸素濃度を不活性ガス置換法により1ppm以下にする場合には、この方法により溶存酸素濃度を1ppm以下にすると同時に、またはバブリング時間を若干長めに

すことにより、溶存酸素濃度1ppm以下、水分量10ppm以下の目的物が得られる。そして、不活性液体中の溶存酸素濃度を凍結真空脱気法により1ppm以下にする場合には、この方法により溶存酸素濃度を1ppm以下にする前、または1ppm以下にした後に、不活性液体を真空中で蒸留して初留、本留、後留に分け、初留と後留を除くことにより、溶存酸素濃度1ppm以下、水分量10ppm以下の目的物が得られる。溶存酸素濃度が1ppm以下であるとともに水分量が10ppm以下である不活性液体を用いることにより、ダークスポットの成長を更に強く抑制することが可能になる。

【0024】上述した不活性液体の層を有機EL素子の外周に設けるにあたっては、容器に充填された不活性液体中に有機EL素子全体を浸漬することにより前記の有機EL素子の外周に不活性液体層を設けてもよいが、有機EL素子が基板上に形成されている場合には次のようにして不活性液体層を設けることがより好ましい。すなわち、基板上に形成されている有機EL素子の外側に、当該有機EL素子との間に空隙を形成しつつ前記の基板と共同して有機EL素子を覆うハウジング材を設け、前記の基板と前記のハウジング材とによって形成された空間内に不活性液体を充填することにより不活性液体層を形成することが好ましい。不活性液体の充填は、ハウジング材または基板上に予め設けられている注入口から前記の空間内に不活性液体を注入することで行われ、前記の注入口は不活性液体の注入後に封止される。

【0025】この場合、前記のハウジング材は封止しようとする有機EL素子の外寸よりも内寸が大きい凹部を有するキャップ状物、板状物（例えば座ぐり基板）、シート状物あるいはフィルム状物であり、このハウジング材は前記の基板と共同して実質的な密閉空間を形成するようにして基板上に固着される。このとき、封止対象の有機EL素子は前記の凹部に収納された状態となる。基板上に複数個の有機EL素子が形成されている場合、前記のハウジング材は有機EL素子毎に設けてもよいし、全ての有機EL素子に共通するものを1枚のみ設けてもよいし、全ての有機EL素子のうちの複数個に共通するものを複数枚設けてもよい。同様に、ハウジング材に形成される前記の凹部は、個々の有機EL素子に対応したものであってもよいし、全ての有機EL素子を収納し得る大きさのものであってもよいし、全ての有機EL素子のうちの複数個を収納し得る大きさのものであってもよい。

【0026】基板上へのハウジング材の固着は、エポキシ樹脂系接着剤やアクリレート樹脂系接着剤等、種々の接着剤を用いて行うことができる。中でも水や酸素を透過しにくいものが好ましく、その具体例としてはアラルダイトAR-R30（チバガイギー社製のエポキシ樹脂系接着剤の商品名）が挙げられる。また、熱硬化性樹脂や光硬化性樹脂等、種々の樹脂を上記の接着剤の代わり

に用いることもできる。

【0027】ハウジング材の材質はガラス、ポリマー等の電気絶縁性物質であることが好ましく、その具体例としてはソーダ石灰ガラス、硼硅酸塩ガラス、硅酸塩ガラス、シリカガラス、無蛍光ガラス、石英、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエチレン、ポリエステル、シリコン系樹脂等が挙げられる。また、封止対象の有機EL素子が絶縁被覆された電極線を電極取出しに使用したものである場合や、基板上へのハウジング材の固着を電気絶縁性の接着剤あるいは電気絶縁性の樹脂により行った場合には、ハウジング材としてステンレス鋼やアルミニウム合金等の導電性金属からなるものを用いてもよい。

【0028】有機EL素子が設けられている前記の基板と前記のハウジング材とによって形成された空間内に不活性液体を充填することにより不活性液体層を形成する場合、前記の空間内への不活性液体の注入は大気中で行ってもよいが、注入操作時に不活性液体中に酸素や水分が溶解するのを防止するうえからは、窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気等の不活性ガス雰囲気で行うほうがより好ましい。また、いわゆる真空注入法により行ってもよい。

【0029】ここで、前記の真空注入法とは、注入しようとする液（以下、注入液という）が注入されるべき空間内を脱気した状態に保ち、この状態下で当該空間内に注入液を注入する方法、または注入液が注入されるべき空間内を脱気し、当該空間内の圧力と注入液の供給源を取り巻く雰囲気との差（前者の方が低い）を利用して前記の空間内に注入液を注入する方法を意味する。具体例としては下記（i）～（iii）の方法が挙げられる。

【0030】（i）注入しようとする液が入った槽中に対象物（注入液が注入されべき空間を有しているもの全体）を浸漬し、この状態下で加温および減圧を行って前記の空間内の脱気を行うと共に注入液の注入を行う（特公昭57-47559号公報第6欄第13～18行参照）。

【0031】（ii）注入液が入った容器（注入液の供給源）と対象物（注入液が注入されべき空間を有しているもの全体）とを真空槽内に入れ、この真空槽内を減圧した後に前記の空間と注入液の供給源との間に管等を用いて流路を形成し、この後に系全体を大気中にさらすことにより大気圧を利用して対象物中に注入液を注入する（特公昭57-47559号公報第7欄第15～26行参照）。

【0032】（iii）まず、無蓋の容器の中に対象物（注入液が注入されべき空間を有しているもの全体）を入れ、これを真空容器内に置いて当該真空容器内を減圧する。このとき、前記の対象物は注入液用の注入口が前記の容器の底に近い所に位置するように入れられる。次の

で、前記の真空容器の外部から前記の容器内に注入液を導入し、前記の注入口が十分に浸かるまで当該容器内に注入液を注ぐ。この後、真空容器内に乾燥ガスを導入して当該真空容器内の圧力を大気圧に戻し、前記の容器に入っている注入液を取り巻く雰囲気（＝大気圧）と注入液が注入されべき空間内の圧力との差を利用して前記の空間内に注入液を注入する（特開昭64-57590号公報第2頁左下欄第4行～第3頁左上欄第9行参照）。

【0033】なお、不活性液体の注入に際しては、注入方法の種類を問わず、当該不活性液体を加熱してその流動性を高めてもよい。また、不活性液体の注入後に行われる注入口の封止についても、大気中で行うよりは窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気等の不活性ガス雰囲気中に行うほうがより好ましい。注入口の封止は、ハウジング材を基板に固着させる際に使用するものとして例示した前記の接着剤あるいは前記の樹脂により注入口を塞ぐことにより行うことができる。

【0034】上述のようにして有機EL素子の外周に溶存酸素濃度が1ppm以下の不活性液体層を設けることにより、目的とする本発明の封止を行うことができる。また同時に、目的とする本発明の有機EL素子を得ることができる。本発明の方法で封止の対象となる有機EL素子の素子構成は特に限定されるものではなく、種々の素子構成の有機EL素子を対象とすることができる。したがって、本発明の有機EL素子の素子構成も種々の構成をとる。

【0035】有機EL素子の素子構成の具体例としては、(1)陰極／発光層／正孔輸送層／陽極、(2)陰極／電子注入層／発光層／正孔輸送層／陽極、(3)陰極／接着層／発光層／正孔輸送層／陽極、(4)陰極／発光層／陽極、等が挙げられる。ここで、前記の発光層は、通常、1種または複数種の有機発光材料により形成されるが、有機発光材料と正孔輸送材料および／または電子注入材料との混合物により形成される場合もある。また、陰極と発光層の間または電子注入層と発光層との間に接着層を設ける場合もある。さらに、上述した層構成の素子の外周に当該素子を覆うようにして素子への水分の侵入を防止するための樹脂製保護層が設けられる場合もある。

【0036】これらの有機EL素子は、通常、陽極および陰極を含めた各層を基板上に順次積層することで形成されるが、基板を使用しない場合もある。基板上に形成された有機EL素子では、基板側を光の取り出し面（発光面）とする場合には、基板の直上に陽極がくるようにして各層が順次積層される。この場合の基板は少なくとも有機EL素子からの発光（EL光）に対して高い透過性を与える物質からなり、具体的には透明ガラス、透明プラスチック、石英等からなる板状物やシート状物、あるいはフィルム状物が利用される。基板側を光の取り出し

し面（発光面）としない場合には、有機EL素子からの発光の透過性を考慮する必要はない。

【0037】陽極、陰極、発光層、正孔輸送層、電子注入層、接着層、保護層の材料としては、それぞれ従来公知の材料を用いることができる。例えば、陽極材料としては仕事関数が高い（4eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物が好ましく用いられる。具体例としてはAu等の金属や、CuI、ITO、SnO₂、ZnO等の誘電性透明材料等が挙げられる。特にITOが、生産性、制御性の点から好ましい。

【0038】また、陰極材料としては仕事関数の小さい（4eV以下）金属、合金、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物等が好ましく用いられる。具体例としてはナトリウム、ナトリウム－カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウムと銀との合金または混合金属、Al/AlO₂、インジウム、希土類金属等が挙げられる。陽極および陰極のいずれにおいても、そのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。なお、陽極材料および陰極材料を選択する際に基準とする仕事関数の大きさは4eVに限定されるものではない。

【0039】発光層の材料（有機発光材料）の具体例としては、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の系の蛍光増白剤や、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物、ジスチリルピラジン誘導体、芳香族ジメチリジン化合物等が挙げられる。

【0040】正孔輸送層の材料（正孔輸送材料）の具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、ポリシラン系化合物、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー等の特定の導電性高分子オリゴマー等が挙げられる。

【0041】電子注入層の材料（電子注入材料）の具体例としては、ニトロ置換フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキソド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体、8-キノリノール誘導体、その他特定の電子伝達性化合物等が挙げられる。

【0042】接着層の材料の具体例としては、8-キノリノールまたはその誘導体の金属錯体、例えばトリス（8-キノリノール）アルミニウム、ビス（8-キノリノール）マグネシウム、ビス（ベンゾ-8-キノリノール）亜鉛、ビス（2-メチル-8-キノリノール）アル

ミニウムオキシド、トリス（８－キノリノール）インジウム、トリス（５－メチル－８－キノリノール）アルミニウム、８－キノリノールリチウム、トリス（５－クロロ－８－キノリノール）ガリウム、ビス（５－クロロ－８－キノリノール）カルシウム、トリス（５，７－ジクロロ－８－キノリノール）アルミニウム、トリス（５，７－ジプロモ－８－ヒドロキシキノリノール）アルミニウム、ビス（８－キノリノール）ベリリウム、ビス（２－メチル－８－キノリノール）ベリリウム、ビス（８－キノリノール）亜鉛、ビス（２－メチル－８－キノリノール）亜鉛、ビス（８－キノリノール）スズ、トリス（７－プロピル－８－キノリノール）アルミニウム等が挙げられる。

【００４３】そして、保護層の材料の具体例としては、テトラフルオロエチレンと少なくとも１種のコモノマーを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウリア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、吸水率１％以上の吸水性物質および吸水率０．１％以下の防湿性物質等が挙げられる。

【００４４】また、封止対象の有機ＥＬ素子を構成する各層（陽極および陰極を含む）の形成方法についても特に限定されるものではない。陽極、陰極、発光層、正孔輸送層、電子注入層、接着層の形成方法としては、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、スパッタリング法、ＬＢ法等を適用することができるが、発光層についてはスパッタリング法以外の方法（真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、ＬＢ法等）を適用することが好ましい。発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、ＬＢ法により形成された薄膜（分子累積膜）とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。スピコート法等により発光層を形成する場合には、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かすことにより溶液を調製する。発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常５ｎｍ～５μｍの範囲内が好ましい。

【００４５】また、保護層については真空蒸着法、スピコート法、スパッタリング法、キャスト法、ＭＢＥ（分子線エピタキシ）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、反応性スパッタリング法、プラズマＣＶＤ法、レーザーＣＶＤ法、熱ＣＶＤ法、ガ

スソースＣＶＤ法等を適用することができる。

【００４６】各層の形成方法は、使用する材料に応じて適宜変更可能である。有機ＥＬ素子を構成する各層の形成にあたって真空蒸着法を用いれば、この真空蒸着法だけによって封止対象の有機ＥＬ素子を形成することができるため、設備の簡略化や生産時間の短縮を図るうえで有利である。

【００４７】上述した封止対象の有機ＥＬ素子の外周に前述した不活性液体層を設けることにより封止してなる本発明の有機ＥＬ素子では、前記の不活性液体層の存在によりダークスポットの発生やダークスポットの成長が強く抑制されるので、素子寿命が長い。

【００４８】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と対比しながら説明するが、各実施例および各比較例で封止の対象として用いた有機ＥＬ素子の製造方法を予め説明しておく。封止対象の有機ＥＬ素子を作製するにあたっては、まず、２５ｍｍ×７５ｍｍ×１．１ｍｍのガラス基板上に膜厚１００ｎｍのＩＴＯ膜を蒸着法により成膜したものを透明支持基板として用意した。この基板の光透過率を島津製作所社製のＵＶ－３１００ＰＣで測定したところ、４００～６００ｎｍの波長域で約８０％であった。この基板をイソプロピルアルコール中で５分間、次いで純水中で５分間、それぞれ超音波洗浄し、さらに、

（株）サムコインターナショナル研究所製の装置を用いてＵＶオゾン洗浄を１０分間行った。

【００４９】次に、この基板を市販の蒸着装置（日本真空技術（株）製）の基板ホルダーに固定する一方で、モリブデン製の抵抗加熱ボートにＮ，Ｎ′－ビス（３－メチルフェニル）－Ｎ，Ｎ′－ジフェニル〔１，１′－ビフェニル〕－４，４′－ジアミン（以下、ＴＰＤと略記する）を２００ｍｇ入れ、また、違うモリブデン製の抵抗加熱ボートに４，４′－ビス（２，２′－ジフェニル）ビフェニル（以下、ＤＰＶＢｉと略記する）を２００ｍｇ入れた後、真空槽を１×１０^{-４}Ｐａまで減圧した。

【００５０】この後、ＴＰＤ入りの前記ボートを２１５～２２０℃まで加熱し、ＴＰＤを蒸着速度０．１～０．３ｎｍ／ｓで前記ＩＴＯ膜上に蒸着させて、膜厚６０ｎｍの正孔輸送層を形成した。このときの基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔輸送層の成膜に引き続きＤＰＶＢｉ入りの前記ボートを２４０℃まで加熱し、ＤＰＶＢｉを蒸着速度０．１～０．３ｎｍ／ｓで前記正孔輸送層上に蒸着させて、膜厚４０ｎｍの発光層を形成した。このときの基板温度も室温であった。

【００５１】これを真空槽より取出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次いで、モリブデン製ボートにトリス（８－キノリノール）アルミニウム（以下、Ａｌｑ３

と略記する)を200mg入れ、また、違うモリブデン製ボートにマグネシウムリボン1gを入れ、さらに、タングステン製バスケットに銀ワイヤー500mgを入れて、これらのボートを真空槽に装着した。

【0052】次に、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧してからAlq₃入りの前記ボートを230℃まで加熱し、Alq₃を蒸着速度0.01~0.03nm/sで前記発光層上に蒸着させて、膜厚20nmの接着層を形成した。さらに、銀を蒸着速度0.1nm/sで前記接着層上に蒸着させると同時に、マグネシウムを蒸着速度1.4nm/sで前記接着層上に蒸着させて、マグネシウムと銀の混合金属からなる膜厚150nmの対向電極を形成した。この対向電極の反射率を島津製作所社製のUV-3100PCで測定したところ、400~600nmの波長域で80%であった。

【0053】上述のようにして対向電極まで形成することにより、目的とする封止対象の有機EL素子が得られた。この有機EL素子は、ガラス基板の一面表面上に陽極としてのITO膜、正孔輸送層としてのTPD層、発光層としてのDPVBi層、接着層としてのAlq₃層、および対向電極としてのマグネシウム-銀混合金属層が順次積層されてなるものである。ITO膜の一部とマグネシウム-銀混合金属層の一部はそれぞれ電極取り出し用の電極線を兼ねており、発光層の平面視上の大きさは6mm×10mmである。

【0054】実施例1

(1) 溶存酸素濃度が1ppm以下の不活性液体の調製
まず、溶存酸素濃度を調整する前の不活性液体としてパーフルオロポリエーテル(ダイキン工業株式会社製のデナムS-20(商品名;25℃における蒸気圧 10^{-6} Torr,25℃における動粘度53cSt))を用意し、このデナムS-20の適量を真空コック付きガラス製試料容器に入れ、この試料容器と拡散ポンプ付き真空ポンプ(日本真空技術(株)製のULVAC VPC-050)とをフランジを用いて接続した。次に、上記の試料容器に入ったデナムS-20中にポリテトラフルオロカーボン(テフロン)製の沸石を挿入し、常温にて攪拌しながら当該試料容器内を 10^{-4} Torrにまで真空引きして、発泡がなくなるまで約30分間、常温真空脱気法により溶存酸素を排出した。

【0055】このようにして調製された不活性液体の溶存酸素濃度は0.05ppmであり、当該不活性液体中の水分量は5ppmであった。なお、溶存酸素濃度の測定にはセントラル科学株式会社製のSUD-1(測定装置の商品名)を使用し、雰囲気を窒素ガスで置換したグローブボックス中で前記の装置のセンサー部分に不活性液体を50ミリリットル/分の一定流量で流し、約20秒後、表示数値が安定した後に測定値を読み取った。また、不活性液体中の水分量の測定は、カールフィッシャ

【0056】(2) 封止

まず、ガラス製のキャップ型ハウジング材(豊和産業社製の座グリ基板)を用意した。このハウジング材は、内寸が13mm×13mm×1mmの凹部を1個有し、その外寸は15mm×15mm×1.8mmである。また、このハウジング材の凹部の底には不活性液体を注入するための注入口が設けられている。次に、封止対象の有機EL素子が前記の凹部に納まるようにして、前記の有機EL素子が形成されているガラス基板と上記のハウジング材とをエポキシ樹脂系接着剤(チバガイギー社製のアラルダイトAR-R30)により貼り合わせた。このとき、有機EL素子はハウジング材の凹部と基板とによって形成された空間内に在り、有機EL素子とハウジング材とは非接触の状態にある。

【0057】3時間放置して接着剤を固化させた後、真空デシケータを用いて真空乾燥した。真空乾燥後のものを雰囲気窒素ガスで置換したグローブボックス内に移し、このグローブボックス中で、ハウジング材に設けられている注入口から上記(1)で調製した不活性液体を注入して、ハウジング材の凹部と基板とによって形成されている空間内に前記の不活性液体を充填した。不活性液体の充填後、前記のグローブボックス内において前記の注入口をエポキシ系接着剤(チバガイギー社製のアラルダイトAR-R30)により塞ぎ、接着剤が固化するまで3時間ほどグローブボックス中に放置した。

【0058】ハウジング材の凹部と基板とによって形成されている空間内に上記(1)で調製した不活性液体を充填したことにより封止対象の有機EL素子の外周には不活性液体層が形成され、これにより目的とする封止がなされた。また同時に、目的とする有機EL素子が得られた。この有機EL素子(封止されたもの)の断面の概略を図1に示す。図1に示したように、上で得られた本発明の有機EL素子1は、封止対象の有機EL素子10の外周に上記(1)で調製した不活性液体からなる不活性液体層20を設けてなる。封止対象の有機EL素子10はガラス基板11上に陽極としてのITO膜12、正孔輸送層としてのTPD層13、発光層としてのDPVBi層14、接着層としてのAlq₃層15、および対向電極(陰極)としてのマグネシウム-銀混合金属層16を順次積層したものである。そして、ITO膜12の一部12aとマグネシウム-銀混合金属層16の一部16aはそれぞれ電極取り出し用の電極線となっている。この有機EL素子10は、ガラス基板11上にエポキシ樹脂系17によって固着されたハウジング材18の凹部と前記のガラス基板11とによって形成された空間内に在り、この空間内には上記(1)で調製した不活性液体が充填されている。その結果として、有機EL素子1の外周には不活性液体層20が形成されている。不活性液体は、ハウジング材18に設けられていた注入口19から注入されたものであり、前記の注入口19は不活性液

体の注入後にエポキシ樹脂系接着剤17aにより封止されている。

【0059】(3) 評価

上記(2)で得られた有機EL素子(封止されたもの)に当該有機EL素子の2つの電極線を介して直流定電流電源を接続し、25℃、大気圧下で初期輝度が100cd/m²になるように通電した。このときの電流値は0.56mA、電圧値は9Vであった。なお、輝度の測定はミノルタカメラ社製の色彩色差計(商品名CS-100)を用いて行った。上記の通電に引き続いて発光面の拡大写真(倍率10倍)を撮影し、この写真から発光面の平面視上の面積に対するダークスポットの平面視上の総面積の比(以下、無発光面積比という)を求めたところ、0.43%であった。また、ある1つのダークスポットの直径を求めたところ18.4μmであった。

【0060】次に、通電開始から139時間後に上記と同一手法で無発光面積比を求めたところ0.51%であり、初期の値から殆ど変化していないことが確認された。また、上記のものと同じダークスポットの直径を求めたところ20.1μmであり、初期の直径から殆ど変化していないことが確認された。ダークスポットの成長速度を1時間当たりの直径増大値と定義すると、本実施例1の場合は(20.1-18.4)/139=1.22×10⁻²μm/時間となる。この値は、後述する比較例での値に比べて極めて小さい。これらのことから、上記(1)で調製した不活性液体からなる不活性液体層は、ダークスポットの成長を強く抑制していることがわかる。

【0061】実施例2

まず、溶存酸素濃度を調整する前の不活性液体としてパーフルオロポリエーテル(モンテカチーニ社製のフロンブリンZ03(商品名;25℃における蒸気圧10⁻⁴Torr,25℃における動粘度30cSt))を用いた以外は実施例1(1)と同条件で常温真空脱気を行って、溶存酸素濃度が0.1ppm、水分量が5ppmである不活性液体を調製した。次に、この不活性液体により封止対象の有機EL素子の外周に不活性液体層を形成した以外は実施例1と同条件で、目的とする封止を行った。また同時に、目的とする有機EL素子(封止されたもの)を得た。

【0062】この有機EL素子に実施例1と同条件で通電し、初期の無発光面積比と、ある1つのダークスポットの初期の直径とを実施例1と同一手法で求めたところ、無発光面積比は0.43%、ダークスポットの直径は18.4μmであった。また、通電開始から152時間後の無発光面積比と前記のものと同じダークスポットの直径を実施例1と同一手法で求めたところ、無発光面積比は0.59%、ダークスポットの直径は19.1μmであった。そして、ダークスポットの成長速度は4.1×10⁻²μm/時間であった。この値は、後述する

比較例での値に比べて極めて小さい。これらのことから、本実施例2で調製した不活性液体からなる不活性液体層は、ダークスポットの成長を強く抑制していることがわかる。

【0063】比較例1

まず、溶存酸素濃度を調整する前の不活性液体としてパーフルオロアミン(住友スリーエム社製のフロリナートFC-70(商品名;25℃における蒸気圧0.1Torr))を用いた以外は実施例1(1)と同条件で常温真空脱気を行ったところ、前記の不活性液体の25℃における蒸気圧が10⁻²Torrより高いことから十分な脱気がなされず、調製された不活性液体の溶存酸素濃度は本発明の限定範囲外の2ppmであった。また、この不活性液体の水分量は20ppmであった。次に、この不活性液体により封止対象の有機EL素子の外周に不活性液体層を形成した以外は実施例1と同条件で封止を行い、封止された有機EL素子を得た。

【0064】この有機EL素子に実施例1と同条件で通電し、初期の無発光面積比と、ある1つのダークスポットの初期の直径とを実施例1と同一手法で求めたところ、無発光面積比は0.45%、ダークスポットの直径は18.3μmであった。また、通電開始から124時間後の無発光面積比と前記のものと同じダークスポットの直径を実施例1と同一手法で求めたところ、無発光面積比は3.9%、ダークスポットの直径は45.7μmであった。そして、ダークスポットの成長速度は2.21×10⁻¹μm/時間であった。この値は、実施例1および実施例2での値に比べて極めて大きい。

【0065】比較例2

まず、溶存酸素濃度を調整する前の不活性液体としてパーフルオロアミン(住友スリーエム社製のフロリナートFC-43(商品名;25℃における蒸気圧1.3Torr))を用いた以外は実施例1(1)と同条件で常温真空脱気を行ったところ、前記の不活性液体の25℃における蒸気圧が10⁻²Torrより高いことから十分な脱気がなされず、調製された不活性液体の溶存酸素濃度は本発明の限定範囲外の10ppmであった。また、この不活性液体の水分量は50ppmであった。次に、この不活性液体により封止対象の有機EL素子の外周に不活性液体層を形成した以外は実施例1と同条件で封止を行い、封止された有機EL素子を得た。

【0066】この有機EL素子に実施例1と同条件で通電し、初期の無発光面積比と、ある1つのダークスポットの初期の直径とを実施例1と同一手法で求めたところ、無発光面積比は0.42%、ダークスポットの直径は18.5μmであった。また、通電開始から136時間後の無発光面積比と前記のものと同じダークスポットの直径を実施例1と同一手法で求めたところ、無発光面積比は12.3%、ダークスポットの直径は121.9μmであった。そして、ダークスポットの成長速度は

7. $60 \times 10^{-1} \mu\text{m}/\text{時間}$ であった。この値は、実施例1および実施例2での値に比べて極めて大きい。

【0067】比較例3

不活性液体として、実施例1で用いたパーフルオロポリエーテル（ダイキン工業株式会社製のデムナムS-20（商品名））を真空脱気せずにそのまま用い、この不活性液体により封止対象の有機EL素子の外周に不活性液体層を形成した以外は実施例1と同条件で封止を行い、封止された有機EL素子を得た。なお、上記の不活性液体の溶存酸素濃度は本発明の限定範囲外の8.0ppmであった。

【0068】この有機EL素子に実施例1と同条件で通電し、初期の無発光面積比と、ある1つのダークスポットの初期の直径とを実施例1と同一手法で求めたところ、無発光面積比は0.46%、ダークスポットの直径は18.8 μm であった。また、通電開始から115時間後の無発光面積比と前記のものと同じダークスポットの直径を実施例1と同一手法で求めたところ、無発光面積比は12.4%、ダークスポットの直径は82.5 μm であった。そして、ダークスポットの成長速度は5.

55 $\times 10^{-1} \mu\text{m}/\text{時間}$ であった。この値は、実施例1および実施例2での値に比べて極めて大きい。

【0069】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法によれば有機EL素子におけるダークスポットの成長を強く抑制することができる。したがって、本発明を実施することにより素子寿命の長い有機EL素子を提供することが可能になる。

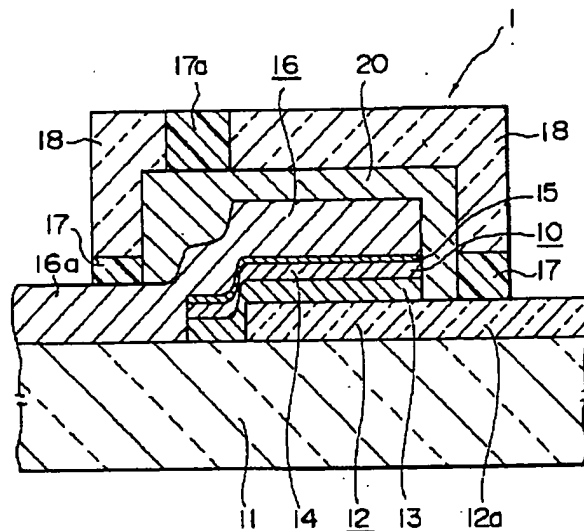
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得た有機EL素子（封止されたもの）の断面の概略図である。

【符号の説明】

- 1 本発明の有機EL素子
- 10 封止対象の有機EL素子
- 11 ガラス基板
- 17, 17a エポキシ樹脂系接着剤
- 18 ハウジング材
- 19 注入口
- 20 不活性液体層

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.